



#5

Attorney Docket No.: 08038.0024
Customer Number: 22,852

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Noriaki Fukiage

Serial No.: 09/657,055

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: September 7, 2000

Examiner: Not Assigned

For: SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF MAKING IT

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

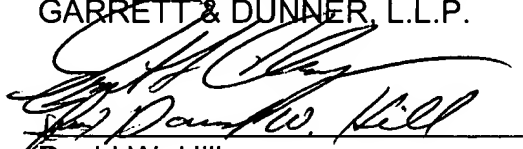
Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicants hereby claim the benefit of the filing date of Japanese Patent Application No. 11-076224, filed March 19, 1999, for the above-identified U.S. patent application.

In support of this claim for priority, enclosed is one certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:


David W. Hill
Reg. No. 28,220

ERNEST F. CHAPMAN
Reg. No. 25,961

Date: April 23, 2001
DWH/FPD/sem
Enclosures

LAW OFFICES

FINNEGAN, HENDERSON,
FARABOW, GARRETT,
& DUNNER, L.L.P.
1300 I STREET, N. W.
WASHINGTON, DC 20005
202-408-4000



本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月19日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第076224号

出 願 人

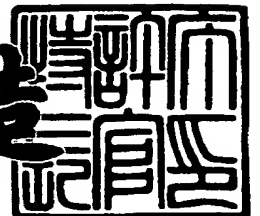
Applicant (s):

東京エレクトロン株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3064616

【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP990019

【提出日】 平成11年 3月19日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県津久井郡城山町町屋 1 丁目 2 番 4 1 号 東京エレクトロン東北株式会社 相模事業所内

【氏名】 吹上 紀明

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代表者】 東 哲郎

【代理人】

【識別番号】 100091513

【弁理士】

【氏名又は名称】 井上 俊夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 034359

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105399

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成された絶縁膜と、
この絶縁膜の上に形成された銅よりなる配線層と、
タングステンと炭素と窒素とを含む結晶質の膜よりなり、前記配線層から絶縁膜へ銅が拡散するのを防止するために、絶縁膜と配線層との間に形成された銅拡散防止膜と、を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 前記銅拡散防止膜は、X線回折において 3 6 度以上 3 8 度以下の第 1 の位置と、4 2 度以上 4 4 度以下の第 2 の位置とにピークを有する結晶質の膜であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置。

【請求項 3】 前記銅拡散防止膜は、前記 3 6 度以上 3 8 度以下の第 1 の位置のピークの半値幅が 3. 2 度以下である結晶質の膜であることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置。

【請求項 4】 前記銅拡散防止膜は、前記 4 2 度以上 4 4 度以下の第 2 の位置のピークの半値幅が 2. 6 度以下である結晶質の膜であることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置。

【請求項 5】 基板上に形成された絶縁膜と、
この絶縁膜の上に形成された銅よりなる配線層と、
タングステンと炭素とを含む膜よりなり、前記配線層から絶縁膜へ銅が拡散するのを防止するために、絶縁膜と配線層との間に形成された銅拡散防止膜と、を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項 6】 タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において 3 6 度以上 3 8 度以下の第 1 の位置と、4 2 度以上 4 4 度以下の第 2 の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスは、炭化水素ガスを含むことを特徴とする請求項 6 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 炭化水素ガスは多重結合を有することを特徴とする請求項 7 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスは、炭素とフッ素との化合物ガスを含むことを特徴とする請求項 6 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 高周波と磁界の相互作用によりプラズマを発生させ、このプラズマを用いてガスをプラズマ化することを特徴とする請求項 6 記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配線層を銅により形成した半導体装置において、配線層から絶縁膜への銅の拡散を防止する技術に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちのひとつとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 n 層目の配線層と $(n+1)$ 番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

【 0 0 0 3 】

従来より配線層としてはアルミニウム (A l) 層が用いられているが、近年 A l より低抵抗であり、エレクトロマイグレーションに強い銅 (C u) を配線材料として用いることが検討されている。この C u は拡散係数が A l よりもはるかに大きく、シリコン及び酸化膜中に拡散しやすい。

【 0 0 0 4 】

このため C u を配線に使用する場合には、デバイスへの C u 拡散を防ぐために、絶縁膜と C u 配線層との間に例えば 200 オングストローム程度の厚さのバリア膜を形成する必要がある。バリア膜の材料としては、T i N や T a N、W N 等

を用いることが考えられているが、近年の半導体デバイスの集積度の向上に伴ってアスペクト比が大きくなって来ていることから、カバレッジのよい $WC \times Ny$ を用いることが特開平 1 0 - 2 0 9 0 7 3 号に提案されている。

【0 0 0 5】

この技術は、 WF_6 、 $W(N(CH_3))_6$ もしくは $W(N(C_2H_5))_6$ 等の W を含む原料ガスと CH_4 等の炭化水素ガスと、窒化プラズマ等の窒素供給源とを反応させて、アモルファス構造の $WC \times Ny$ の薄膜を堆積させるというものである。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとしている課題】

しかしながら上述の方法で得られる $WC \times Ny$ 膜は、アモルファス構造であるため、温度に応じてアモルファス構造から結晶化するが、この膜の構造変化によってバリア性が劣化してしまうという問題がある。

【0 0 0 7】

本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、結晶質の WCN 膜をバリア膜として用いることによって、配線材料である Cu の絶縁膜への拡散を抑えた半導体装置及びその製造方法を提供することにある。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

このため本発明の半導体装置は、基板上に形成された絶縁膜と、この絶縁膜の上に形成された銅よりなる配線層と、タングステンと炭素と窒素とを含む結晶質の膜よりなり、前記配線層から絶縁膜へ銅が拡散するのを防止するために、絶縁膜と配線層との間に形成された銅拡散防止膜と、を備えたことを特徴とする。ここで前記銅拡散防止膜は、X線回折において 36° 以上 38° 以下の第 1 の位置と、 42° 以上 44° 以下の第 2 の位置とにピークを有する結晶質の膜であることが望ましく、さらに前記 36° 以上 38° 以下の第 1 の位置のピークの半値幅が 3.2° 以下であり、前記 42° 以上 44° 以下の第 2 の位置のピークの半値幅が 2.6° 以下であることが望ましい。また本発明では、銅拡散防止膜をタングステンと炭素とを含む膜より形成するようにしてもよい。

【 0 0 0 9 】

さらに本発明の半導体装置の製造方法は、タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスを、例えば高周波と磁界の相互作用により発生したプラズマを用いてプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成することを特徴とする。この際タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスは、炭化水素ガスを含むものを用いることができるが、特に多重結合の炭化水素ガスを用いることが望ましい。またタングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスは、炭素とフッ素との化合物ガスを含むものを用いるようにしてもよい。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

本発明の半導体装置の具体的構造について図1を参照して説明する。この図は半導体装置の一例の一部を示すものであり、図中11～14はSiO₂膜からなり、例えば5000オングストローム程度の厚さの層間絶縁膜であり、15、16は例えば5000オングストローム程度の厚さのCu層からなる配線層、17、18はCu層よりなり、Cu配線層15、16の間を接続する接続層である。

またCu配線層15、16やCu接続層17、18とSiO₂膜11～14との間、つまりCu配線層15、16やCu接続層17、18の側壁及び底壁には、WとCとNとを含む結晶質の膜であるWCN膜よりなり、例えば200オングストローム程度の厚さの銅拡散防止膜であるバリア膜2が形成されている。さらにこの例では上下に隣接するSiO₂膜同士の間には例えば200オングストローム程度の厚さのSiN膜19が形成されている。

【 0 0 1 1 】

続いてこのような半導体装置の製造方法の一例について図2～図4を参照して説明する。先ず図2(a)に示すように、基板3の表面にSiO₂膜11を形成する。このSiO₂膜11は例えば後述するECR(電子サイクロトロン共鳴)を利用したECRプラズマ装置(図5参照)において、例えばプラズマガスとしてArガス、成膜ガスとしてSiH₄ガスとO₂ガスとを用い、当該成膜ガスを

プラズマ化することにより形成される。

【0012】

ここでECRプラズマ処理が行われるECRプラズマ装置について図5を用いて簡単に説明する。先ず図5に示すECRプラズマ装置では、プラズマ室4Aと成膜室4Bとからなる真空容器4の内部には、高周波電源部41から導波管42及び透過窓43を介して例えば2.45GHzの高周波（マイクロ波）Mが供給されると共に、プラズマ室4Aの周囲と成膜室4Bの下部側に夫々設けられた主電磁コイル44aと補助電磁コイル44bとにより、プラズマ室4Aから成膜室4Bに向かい、ECRポイントP付近にて磁場の強さが875ガウスとなる磁場Bが形成される。こうして磁場Bとマイクロ波Mとの相互作用により前記ECRポイントPにて電子サイクロトロン共鳴が生じる。

【0013】

この装置でSiO₂膜11を形成するときには、先ず真空容器4内を排気管47を介して排気しながら、プラズマ室4Aにプラズマガス供給管48を介してプラズマガスであるArガスを導入し、続いて成膜室4Bに設けられた載置台45に基板をなす半導体ウエハ（以下「ウエハ」という）10を載置する。そして高周波電源部41から真空容器4内に例えば2.45GHzのマイクロ波Mを供給すると共に、主電磁コイル44aと補助電磁コイル44bとにより磁場Bを形成する。続いて成膜室4Bに成膜ガス供給部49を介して成膜ガスを導入し、この後載置台45に高周波電源部46よりバイアス電圧を印加する。こうして成膜ガスを前記電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化して成膜処理を行う。

【0014】

続いてSiO₂膜11にCu接続層17を形成するための処理を行うが、この処理では先ず図2（b）に示すように、SiO₂膜11表面のCuの接続線を形成しようとする部分にCuを埋め込むためのビアホール31を形成する。このホール31はSiO₂膜11の表面に所定のパターンを形成し、図示しないエッチング装置においてエッチング処理を行うことにより形成される。

【0015】

この後図2（c）に示すように、ビアホール31が形成されたSiO₂膜11

の表面全体にWCN膜2を形成する。つまり例えば前記ECRプラズマ装置において、例えばプラズマガスとしてAr（アルゴン）ガス、成膜ガスとして、タングステン（W）と窒素（N）と水素（H）と炭素（C）とを含むガス、例えばWF₆ガスとN₂ガスとC₂H₄ガスとH₂ガスとを用い、当該成膜ガスをプラズマ化することにより形成される。具体的には、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量がWF₆/N₂/C₂H₄/H₂/Ar=8.3/8.3/8.3/83.3/100（いずれも単位はsccm）、ウエハ温度330℃、プロセス圧力0.27Paの条件で前記成膜ガスをプラズマ化し、こうしてSiO₂膜11の表面全体にビアホール31の内壁面も含めてWCN膜2を形成する。

【0016】

本発明はバリア膜としてWCN膜2を用いることに特徴があり、膜の組成はW_xC_yN_zで示されるものであるが、本発明では便宜上WCN膜2としている。またこの組成は各成膜ガスの流量比を変えることにより所定の範囲に設定することができる。

【0017】

次いで図2（d）に示すように、WCN膜2等の表面にCu層32を形成して、ビアホール31にCuを埋め込む処理を行った後、図2（e）に示すように、図示しないCMP装置においてCMP処理（研磨処理）を行ない、SiO₂膜11の表面の不要なCu層32とWCN膜2、つまりビアホール31の内壁面以外のWCN膜2を研磨して除去する。こうしてSiO₂膜11に形成されたビアホール31にWCN膜2を介してCuを埋め込み、Cu接続層17を形成する。

【0018】

続いてこのようにCu接続層17が形成されたSiO₂膜11の表面にCu配線層15を形成するための処理を行う。この処理では先ず図3（a）に示すように、SiO₂膜11の表面にSiN膜19を形成する。この処理は例えば前記ECRプラズマ装置において、例えばプラズマガスとしてArガス、成膜ガスとしてSiH₄ガスとN₂ガスとを用い、当該成膜ガスをプラズマ化することにより形成される。

【0019】

次に図3 (b) に示すように、例えば前記図2 (a) に示す工程と同様の手法にて、SiN膜19の表面にSiO₂膜12を形成する。この際SiO₂膜11とSiO₂膜12との間にはSiN膜19が介装されているので、Cu接続層17からSiO₂膜12へのCuの拡散が防止される。

【0020】

次いで図3 (c) に示すように、例えば前記図2 (b) に示す工程と同様の手法にて、SiO₂膜12表面のCuの配線を形成しようとする部分にCuを埋め込むためのトレンチ33を形成する。続いて図4 (a) に示すように、例えば前記図2 (c) に示す工程と同様の手法にて、トレンチ33が形成されたSiO₂膜12の表面全体にWCN層2を形成する。

【0021】

この後図4 (b) に示すように、WCN膜2の表面にCu層34を形成して、トレンチ33にCuを埋め込む処理を行った後、図4 (c) に示すように、CMP処理を行なってCu配線層15を形成する。

【0022】

このようにして製造された半導体装置では、WCN膜2よりなるバリア膜が形成されているので、後述の実験結果から明らかなように、Cu配線層15やCu接続層17から層間絶縁膜であるSiO₂膜11等へのCuの拡散が防止される。このため絶縁膜へのCuの拡散が原因となる素子のダメージが抑えられ、半導体装置の信頼性が高められて、半導体装置の質が向上する。

【0023】

また上述の手法にて形成されるWCN膜2をX線回折法により測定したところ、当該WCN膜2は結晶質であることが確認された。つまりX線回折法にて、CuのX線管球を使用してWCN膜2を測定したところ、図6に示すように、36.577度と42.363度にピークを持つスペクトルが得られた。ここでWCN膜2は前記ECRプラズマ装置にて、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量がWF₆ /N₂ /C₂H₄ /H₂ /Ar = 8.3 / 8.3 / 4.2 / 83.3 / 100 (いずれも単位

は s c c m) , ウエハ温度 3 3 0 ℃、プロセス圧力 0 . 2 6 P a のプロセス条件で形成したものを使用した。

【 0 0 2 4 】

WCN 膜の詳細な構造は不明ではあるが、W2 N のピークは A S T M データにより 3 7 . 7 7 度と 4 3 . 8 9 度に現れることが確認されており、W2 N 構造に C が含まれることにより、構造が変化してピーク位置がシフトし、数度離れた位置にピークが現れると考えられるので、この 2 つのピークは WCN に起因するものと推察され、これにより当該 WCN 膜 2 は結晶構造を有することが理解される。またピーク高さを h とした場合、その半分の高さ ($h/2$) のところの幅をいう半値幅は、3 6 . 5 7 7 度のピークは 1 . 5 5 4 度、4 2 . 3 6 3 度のピークは 0 . 8 4 1 度であった。

【 0 0 2 5 】

続いて WCN 膜 2 の結晶性と銅拡散防止性 (バリア性) との関係を確認するために行った実験例について説明する。前記 E C R プラズマ装置にて、マイクロ波電力 2 . 7 k W , 主電磁コイル電流 8 3 A , 補助電磁コイル電流 0 A , 導入ガスの流量が W F 6 / N 2 / C 2 H 4 / H 2 / A r = 8 . 3 / 8 . 3 / 0 ~ 3 3 . 3 / 8 3 . 3 / 1 0 0 (いずれも単位は s c c m) , ウエハ温度 3 3 0 ℃、プロセス圧力 2 . 5 ~ 2 . 8 P a のプロセス条件で WCN 膜を形成し、この際 C 2 H 4 の流量を 0 ~ 3 3 . 3 s c c m の範囲で変えて WCN 膜を形成して、各々の WCN 膜について X 線回折を行うと共に、C u に対するバリア性を測定した。

【 0 0 2 6 】

バリア性は、シリコン基板上に 5 0 0 オングストロームの厚さの WCN 膜を成膜し、この WCN 膜の上に 5 0 0 0 オングストロームの厚さの C u をスパッタ法にて成膜したサンプルを作成し、このサンプルを N 2 雰囲気中で 6 0 0 ℃の温度で 3 0 分アニールしたものについて S I M S (二次イオン質量分析法) により C u , WCN , S i の量の分析を行なうと共に、アニール後の C u の表面を顕微鏡で観察することにより評価した。

【 0 0 2 7 】

この結果を図 7、図 8 及び図 9 に示すが、図 7 は X 線回折における WCN 膜に

起因するピークである、36度～38度のピーク（以下「第1のピーク」という）と、42度～44度のピーク（以下「第2のピーク」という）の夫々の半値幅とC₂H₄の流量との関係、図8はC₂H₄の流量とWCN膜の結晶性とバリア性との関係、図9はSIMSの分析結果を夫々示している。

【0028】

この際図8のWCN膜の結晶性は、X線回折における前記WCN膜に起因する2つのピークの半値幅で示し、バリア性は前記観察結果に基づいて○、△、×の三段階で評価し、○はバリア性が良好である場合、△はバリア性が若干悪い場合、×はバリア性が無い場合とした。つまり前記観察結果を図10に示すが、この図はCuがシリコン基板まで拡散することによりCu表面にピットPが生じる様子を示している。ここで図10（a）のようにCu表面にピットPが大量に発生している場合はバリア性が無い場合（×）とし、図10（b）のようにピットPが少ない場合にはバリア性が若干悪い場合（△）とし、図10（c）のようにピットPの発生が認められない場合はバリア性が良好である場合（○）とした。

【0029】

この結果図7よりC₂H₄の流量の増加に伴い、第1のピーク及び第2のピーク共に半値幅が大きくなることが確認された。ここで半値幅と結晶性との間には、半値幅が狭いほど結晶性が良いという関係があるので、C₂H₄の添加量が少ないほど結晶性が良好になることが認められた。

【0030】

また図8より、第1のピークの半値幅が3.1以下の場合にはバリア性があり、特に2.3以下の場合にはCuの拡散を防止できてバリア性が良好であること、第2のピークの半値幅が2.5以下の場合にはバリア性があり、特に1.8以下の場合にはCuの拡散を防止できてバリア性が良好であることが認められ、既述のように半値幅が狭いほど結晶性が良いことから、結晶性が良好なWCN膜はCuに対するバリア性も良好であることが理解される。

【0031】

さらに図9の分析結果では、横軸はサンプルの深さ、縦軸はCu等のイオンの数を夫々示しているが、この結果CuはWCN膜の表面もしくはその途中まで存

在するものの、ある深さで止まっており、Si基板に相当する深さでは存在していないという分析結果が得られた。この結果からもCuはSi基板へは拡散しないことが認められ、WCN膜のバリア性が高いことが理解される。

【0032】

このようにWCN膜2は結晶質であるので、バリア性が良好である。この理由は、結晶質であることから、結晶の配列により膜が緻密になっており、Cuが通り抜けにくいためと考えられる。また結晶質であることから温度上昇に伴う膜の構造変化が起こらず、これによりバリア性の変化が起こらないからと考えられる。また上述のプロセスでは、WCN膜の成膜ガスとしてC₂H₄を添加しているが、このC₂H₄は二重結合を有する炭化水素ガスである。続いてこのような二重結合や三重結合の炭化水素ガスを添加した場合のWCN膜の結晶性とバリア性への影響を次のように確認した。前記ECRプラズマ装置にて、マイクロ波電力2.0kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、ウエハ温度330℃、プロセス圧力2.5～2.8Paのプロセス条件でWCN膜を形成した。この際プラズマガスとしてArガスを用い、炭化水素以外の成膜ガスとしてWF₆ガスとN₂ガスとH₂ガスを用い、炭化水素ガスとして一重結合を有するC₂H₆ガス、二重結合を有するC₂H₄ガス、三重結合を有するC₂H₂ガスを用いてWCN膜を形成した。導入ガスの流量はWF₆/N₂/炭化水素ガス/H₂/Ar=8.3/8.3/8.3/83.3/100（いずれも単位はsccm）とした。こうして得られた各々のWCN膜についてX線回折を行うと共に、上述の方法にてCuに対するバリア性を測定した。

【0033】

この結果を図11に夫々示す。この結果より半値幅はC₂H₂ガス<C₂H₄ガス<C₂H₆ガスの順で大きくなり、二重結合や三重結合を有する炭化水素ガスを用いる方が結晶性が良くなること、及びこれに対応してCuに対するバリア性も向上することが認められた。

【0034】

図8及び図11の結果より、Cuに対するバリア性に関しては、第1のピークの半値幅が3.2以下の場合にはバリア性があり、特に2.3以下の場合には良

好であること、第 2 のピークの半値幅が 2. 6 以下の場合にはバリア性があり、特に 1. 8 以下の場合には良好であることが認められた。

【 0 0 3 5 】

さらに上述の手法にて形成される W C N 膜 2 はカバレッジが良好である。ここでカバレッジとは、図 1 2 に示ように、凹部の肩部の膜厚を A、凹部の側壁の膜厚を B、凹部の底壁中央部の膜厚を C としたときに、 B/A 、 C/A で示される指標であり、この値が大きいカバレッジが良好ということになる。

【 0 0 3 6 】

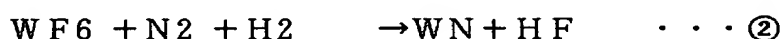
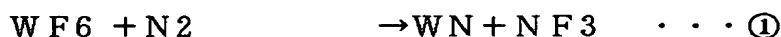
例えば従来からバリア膜として考えられていた W N 膜と W C N 膜とについて、アスペクト比が 5. 2 (深さが $2. 2 \mu m$ 、幅が $0. 4 2 5 \mu m$) の凹部に対しての成膜カバレッジについて比較してみる。この際 W C N 膜のプロセス条件は、前記 E C R プラズマ装置にて、マイクロ波電力 2. 7 k W、主電磁コイル電流 8 3 A、補助電磁コイル電流 0 A、導入ガスの流量が W F 6 / N 2 / C 2 H 4 / H 2 / A r = 8. 3 / 8. 3 / 8. 3 / 8 3. 3 / 1 0 0 (いずれも単位は s c c m) , ウエハ温度 3 3 0 ℃、プロセス圧力 0. 2 7 P a とした。また W N 膜のプロセス条件は、前記 E C R プラズマ装置にて、マイクロ波電力 2. 7 k W、主電磁コイル電流 8 3 A、補助電磁コイル電流 0 A、導入ガスの流量が W F 6 / N 2 / H 2 / A r = 8. 3 / 8. 3 / 8 3. 3 / 1 0 0 (いずれも単位は s c c m) , ウエハ温度 3 3 0 ℃、プロセス圧力 0. 2 7 P a とした。

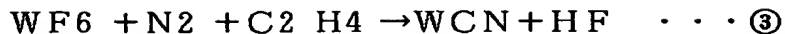
【 0 0 3 7 】

この結果、A 部の膜厚は W C N 膜は 2 5 0 0 オングストロームであり、W N 膜は 1 2 5 0 オングストロームであった。また各部位のカバレッジを図 1 3 に示すが、図中 D とは凹部の底壁の側壁近傍の膜厚である。これにより凹部の全ての部位において W C N 膜の方がカバレッジが良好であることが認められた。

【 0 0 3 8 】

このようにカバレッジが良好である理由は次のように考えられる。W F 6 と N 2 との反応について考察すると、





となりWCN膜は③式の反応により形成され、WN膜は①及び②式の反応により形成される。

【0039】

ここで反応の熱エネルギーの大きさは、①式>②式>③式であり、最も③式の反応が低い熱エネルギーであって熱反応が起こり易い。ところで上述のプロセスではWCN膜やWN膜をプラズマCVDにより成膜しているが、プラズマは凹部の側壁部（B部）には当たらないので当該側壁部は熱反応で成膜される。従って前記側壁部の成膜は、最も熱反応が起こりやすい③式の反応が有利であり、このためWCN膜の方がカバレッジが良好になると推察される。また凹部の肩部（A部）や底部（C部、D部）にはプラズマが当たり、このプラズマにより成膜されるが、前記側壁部のカバレッジ（B/A）を大きくすると、前記底部のカバレッジ（C/A、D/A）も大きくなるので、既述のように前記側壁部のカバレッジが問題となる。

【0040】

このように凹部の側壁部のカバレッジが良好になると、当該側壁部のWCN膜の膜厚が大きくなるので、Cu配線層と当該Cu配線層が形成されているSiO₂膜との間で、Cu配線層の横方向への拡散が抑えられるという効果が得られる。さらに上述の手法にて形成されるWCN膜は密着性が良好である。実際にWCN膜及びWN膜のSiO₂膜及びSiN膜に対する密着性について比較してみる。ここで密着性の評価対象をSiO₂膜とSiN膜としたのは、図1に示す半導体装置においてWCN膜と接触するのはこれらの膜だからである。

【0041】

カバレッジの比較の際と同様のプロセス条件でWCN膜とWN膜とを形成し、スタッドプル法により密着力を測定したところ、図14に示す結果が得られ、SiO₂膜及びSiN膜に対してはWCN膜の方が密着性が大きいことが認められた。このようにWCN膜の密着性が良好である理由は、WCN膜のCとSiO₂膜やSiN膜のSiとの結合性が良く、WCN膜とSiO₂膜等との間にC-Si結合が生成され、この結合により両者の間の剥離が抑えられるためと考えられ

る。このように SiO_2 膜や SiN 膜等の WCN 膜が接触している絶縁膜との密着性が良好になると、両者の間の膜剥がれが抑えられるという効果が得られる。

続いて WCN 膜の C 及び N の組成比と密着性との関係を確認するために次のような実験を行った。プラズマガスとして Ar ガス、成膜ガスとして WF_6 ガスと C_2H_4 ガスと N_2 ガスと H_2 ガスとを用いて、前記 ECR プラズマ装置にて、マイクロ波電力 2.7 kW 、主電磁コイル電流 83 A 、補助電磁コイル電流 0 A 、ウェハ温度 330°C 、プロセス圧力 0.27 Pa の下で WCN 膜を形成した。この際 WF_6 ガスの流量を 8.3 sccm 、 H_2 ガスの流量を 83.3 sccm とし、 C_2H_4 ガスの流量と N_2 ガスの流量を夫々 $0\text{ sccm} \sim 41.7\text{ sccm}$ 、 $0\text{ sccm} \sim 16.7\text{ sccm}$ の範囲で変えて、 C/W 比が $0 \sim 1.23$ 、 N/W 比が $0 \sim 0.79$ の組成の異なる WCN 膜を形成して、夫々の SiO_2 膜及び SiN 膜に対する密着性をスタッドプル法により測定した。

【0042】

この結果を図 15 及び図 16 に示す。図 16 中縦軸は C/W 比、横軸は N/W 比を夫々示し、○は SiO_2 膜及び SiN 膜に対する密着性が夫々 3 kpsi 以上の場合、×は 3 kpsi 以下の場合を示している。

【0043】

この結果より、 WCN 膜と SiO_2 膜及び SiN 膜との間の密着性は C 及び N の組成比に依存し、 SiO_2 膜及び SiN 膜に対して 3 kpsi 以上の密着性を得るためには、 C に対しては $0.12 < \text{C}/\text{W} < 1.23$ の範囲、 N に対しては $0 < \text{N}/\text{W} < 0.49$ の範囲に設定することが望ましいことが認められた。

【0044】

さらにまた上述の手法で形成された WCN 膜は、 WN 膜に対して低抵抗であり、例えばカバレッジを評価した場合と同様のプロセス条件で、 1000 オングストロームの厚さの WCN 膜と WN 膜を形成し、夫々面内の 49 ポイントについて比抵抗を測定したところ、その平均値は WCN 膜は $145\text{ }\mu\Omega\text{ cm}$ であって、 WN 膜は $237\text{ }\mu\Omega\text{ cm}$ であった。

【0045】

以上において本発明の WCN 膜は、 C を含むガスとして炭化水素ガスの代わり

にCとFとの化合物ガス（以下「CF系ガス」という）例えばCF₄ ガスを用いてもよく、この場合にはカバレッジをさらに向上させることができる。

【0046】

実際に炭化水素ガスを用いてWCN膜を形成する場合と、CF系ガスを用いてWCN膜を形成する場合とについて、アスペクト比が5.2の凹部に対しての成膜カバレッジを比較してみる。この際CF系ガスを用いた場合のプロセス条件は、前記ECRプラズマ装置にて、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量がWF₆ /N₂ /CF₄ /H₂ /Ar=8.3/8.3/0~16.7/83.3/100（いずれも単位はsccm）、ウエハ温度330℃、プロセス圧力2.5~2.7Paとした。この際CF₄ ガスの流量を0sccm~16.7sccmの範囲で変えてカバレッジを評価した。一方炭化水素ガスを用いた場合は、上述のカバレッジを評価した場合と同様のプロセス条件で形成した。

【0047】

この結果を図17に夫々示す。これによりCF系ガスを用いてWCN膜を形成することにより、凹部の全ての部位においてカバレッジが向上することが認められた。この理由は、C₂H₄ よりもCF₄ の方が気相中でのWCN形成反応が少なく、表面反応が多くなっており、このように表面反応が多くなると凹部の各部分でのカバレッジが向上するためと考えられる。

【0048】

また前記のプロセスで形成したWCN膜についてX線回折を行ったところ、第1及び第2のピークが存在し、CF系ガスを用いた場合であっても結晶質のWCN膜を形成できることが確認された。さらにこのWCN膜についてCuのバリア性と、SiO₂ 膜及びSiN膜に対する密着性を評価したところ、炭化水素ガスを用いた場合と同様のバリア性と密着性を有することが認められた。

【0049】

さらに本発明では、バリア膜をWC膜により形成するようにしてもよい。このWC膜はWとCとを含む膜をいい、膜の組成はWC_xで示されるものであって、この組成は後述する成膜ガスの流量比を変えることにより所定の範囲に設定する

ことができる。

【0050】

このWC膜は、例えば前記ECRプラズマ装置において、例えばプラズマガスとしてArガス、成膜ガスとして、WとCとを含むガス、例えばWF₆ガスとC₂H₄ガスとH₂ガスとを用い、当該成膜ガスをプラズマ化することにより形成される。具体的には、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助コイル電流0A、導入ガスの流量がWF₆/C₂H₄/H₂/Ar=8.3/8.3/50/100（いずれも単位はsccm）、ウエハ温度330℃、プロセス圧力0.27Paのプロセス条件で形成される。

【0051】

このようにして形成されたWC膜について、Cuのバリア性を確認するためにSIMS分析を行ったところ図18の結果が得られ、CuはSi基板へは拡散しないことが認められた。これによりWC膜は、WCN膜と同様にバリア性が高いことが理解される。

【0052】

さらに上述のプロセスで形成されたWC膜について、SiO₂膜及びSiN膜との密着性をスタッドプル法により測定したところ、SiO₂膜に対しては5.8、kpsi、SiN膜に対しては6.2kpsiであって、これらの膜に対してはWCN膜よりも高い密着性を有することが認められた。さらにまたこのWC膜について成膜カバレッジを評価したところ、WN膜よりもカバレッジが良好であることが認められた。

【0053】

さらにまた本発明の半導体装置では、層間絶縁膜としてSiO₂膜の他に、SiOF膜やCF膜等を用いるようにしてもよい。前記CF膜は低比誘電率の膜として着目されているが、密着性が低いという問題があるので、このCF膜とWCN膜との密着性について次のように評価した。

【0054】

SiN膜の表面に7000オングストロームのCF膜を形成し、このCF膜の表面に1000オングストロームのWCN膜を形成したサンプルを作成して、W

CN膜の表面にテープを貼って当該テープを剥がし、テープを剥がすときにCF膜とWCN膜との間で剥離が起こるかどうかを目視で確認した。比較のために、WCN膜の代わりにWN膜を形成したサンプルにても同様の評価を行った。

【0055】

この結果CF膜とWCN膜との間では剥離が認められなかったが、CF膜とWN膜との間で剥離が認められ、WCN膜はWN膜よりもCF膜に対する密着力が大きいことが理解された。この際WCN膜とWN膜のプロセス条件は、上述のカバレッジの評価の場合と同様とした。またCF系ガスを用いて形成したWCN膜及びWC膜について同様の評価を行ったところ、これらの膜とCF膜との間では剥離が認められなかった。

【0056】

このようにWCN膜とCF膜との密着性は良好であるが、CF膜等の層間絶縁膜との表面に数十オングストロームのWCN膜やWC膜を形成し、この表面にWN膜を形成するようにしても良好な密着性が得られる。

【0057】

さらにまた本発明では、WCN膜の成膜ガスである、Wを含むガスとしては、WF₆ガス以外にWC₁₆ガス、(C₅H₅)₂WH₂ガス、[(CH₃)₂N]₆W₂ガス、W[N(CH₃)₂]₆ガス、W[N(C₂H₅)₂]₆ガス、(C₃H₇C₅H₅)₂WH₂ガス等を用いることができ、また炭化水素ガスとしては、C₂H₄ガス、C₂H₂ガス、C₂H₆ガス以外に、CH₄ガスやC₆H₆ガス、(C₆H₅)CH₃ガス等を用いることができる。さらにNとHとを含むガスとしてNH₃ガスを用いることができる。またCF系ガスとしては、CF₄ガス以外に、C₂F₆ガス、C₄F₈ガス、C₅F₈ガス、C₆F₆ガス、C₆F₁₀ガス、C₆F₅CF₃（パーフロロトルエン）ガス等を用いることができ、C₂H₂F₄ガス、CHF₃ガス、C₂H₂F₂ガス、C₆H₄(CF₃)₂（1,4-ビストリフロロメチルベンゼン）ガス等のCHF系ガスを用いるようにしてもよい。

【0058】

また本発明の成膜プロセスでは、成膜初期にWとCとNとHとを含む成膜ガス

を用いて成膜を行い、この後WとNとHとを含む成膜ガスを用いて成膜を行うようにしてもよく、この場合には絶縁膜の表面にはWCN膜が形成され、WCN膜の上面にWN膜が形成されることになるが、絶縁膜の表面にはWCN膜が形成されているのでカバレッジや絶縁膜との密着性が良好であり、またCuに対するバリア性も良好なものとなる。

【0059】

さらに本発明では、プラズマ源としてECRを用いてWCN膜を形成したが、プラズマ源としては、例えばICP (Inductive Coupled Plasma) 等と呼ばれている、ドーム状の容器に巻かれたコイルから電界及び磁界を処理ガスに与える方法等によりプラズマを生成する装置を用いてもよい。

さらにヘリコン波プラズマ等と呼ばれている例えば13.56MHzのヘリコン波と磁気コイルにより印加された磁場との相互作用によりプラズマを生成する装置や、マグネトロンプラズマ等と呼ばれている2枚の平行なカソードにほぼ平行をなすように磁界を印加することによってプラズマを生成する装置、平行平板等と呼ばれている互いに対向する電極間に高周波電力を印加してプラズマを生成する装置を用いてもよい。

【0060】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、WとCとNとを含む結晶質の膜よりなる銅拡散防止膜を、銅により形成された配線層と絶縁膜の間に形成しているので、銅の絶縁膜への拡散を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の半導体装置の一例の構造の一部を示す断面図である。

【図2】

本発明の半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

【図3】

本発明の半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

【図4】

本発明の半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

【図 5】

WCN膜の成膜処理を行うためのECRプラズマ装置を示す断面図である。

【図 6】

WCN膜のX線回折の測定結果を示す特性図である。

【図 7】

C₂H₄ 流量と半値幅との関係を示す特性図である。

【図 8】

C₂H₄ 流量と半値幅とCuに対するバリア性との関係を示す特性図である。

【図 9】

半導体装置のSIMS分析の結果を示す特性図である。

【図 1 0】

Cuに対するバリア性の評価方法を説明するための平面図である。

【図 1 1】

炭化水素ガスと半値幅とCuに対するバリア性との関係を示す特性図である。

【図 1 2】

カバレッジを説明するための断面図である。

【図 1 3】

WCN膜とWN膜のカバレッジを比較するための特性図である。

【図 1 4】

WCN膜とWN膜の密着性を比較するための特性図である。

【図 1 5】

WCN膜のCとNの組成比と密着性との関係を示す特性図である。

【図 1 6】

WCN膜のCとNの組成比と密着性との関係を示す特性図である。

【図 1 7】

CF₄ 流量とカバレッジとの関係を示す特性図である。

【図 1 8】

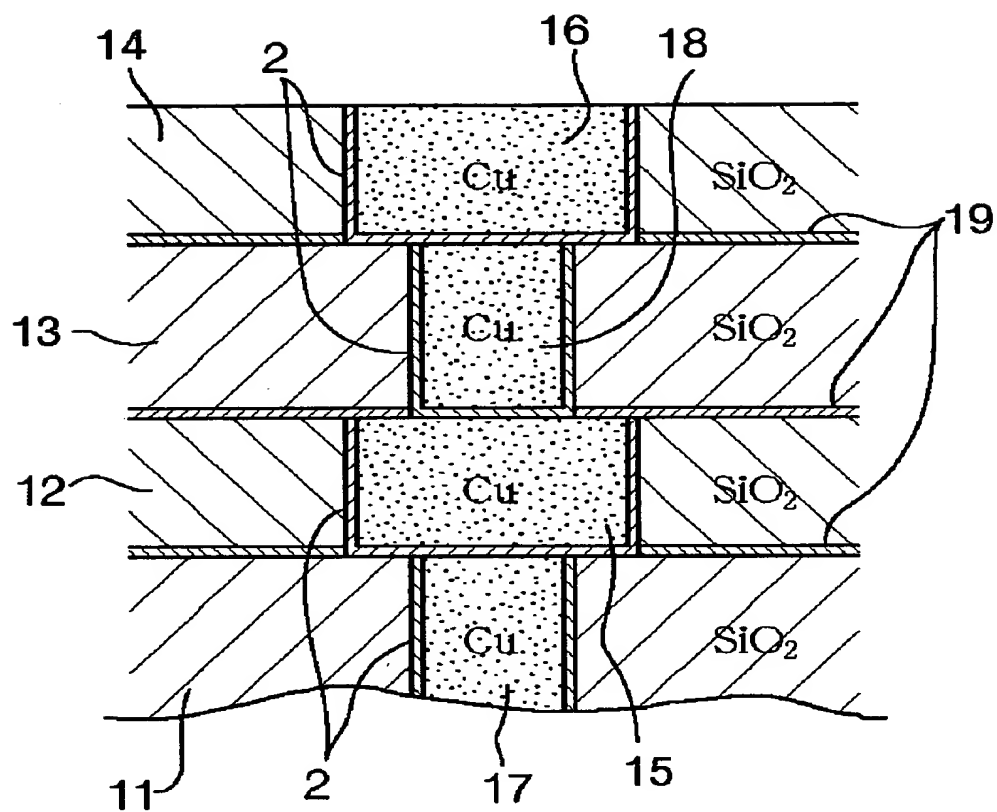
半導体装置のSIMS分析の結果を示す特性図である。

【符号の説明】

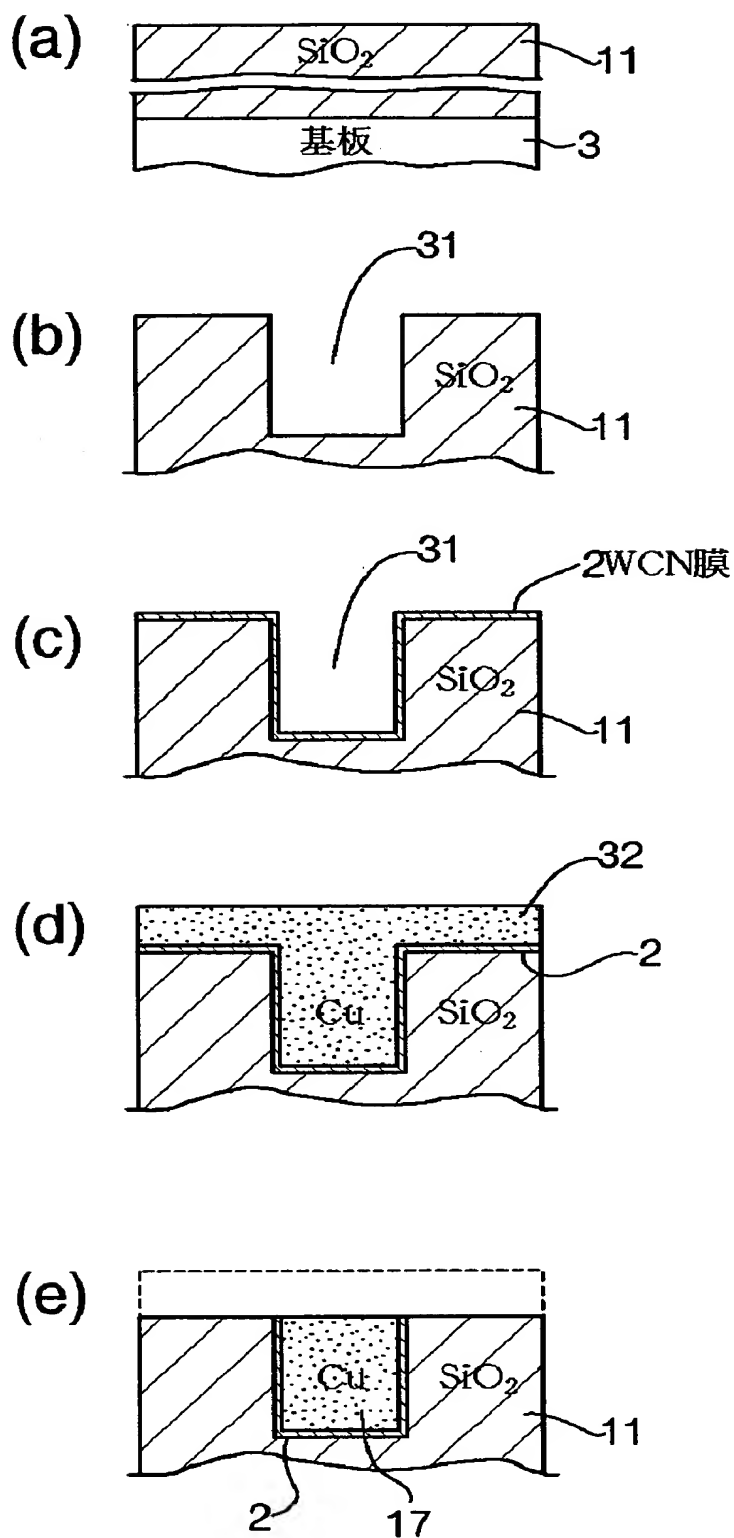
1 0	半導体ウエハ
1 1 ~ 1 4	S i O ₂ 膜
1 5, 1 6	C u 配線層
1 7, 1 8	C u 接続層
1 9	S i N 膜
2	W C N 膜

【書類名】 図面

【図 1】

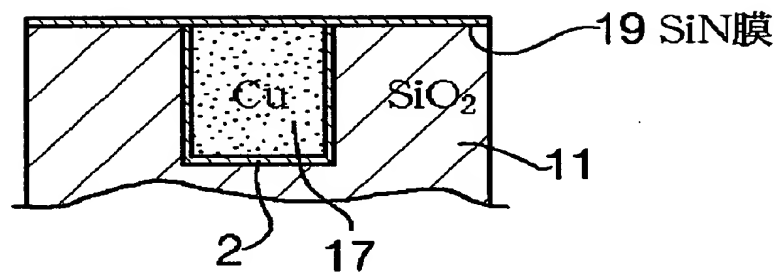


【図 2】

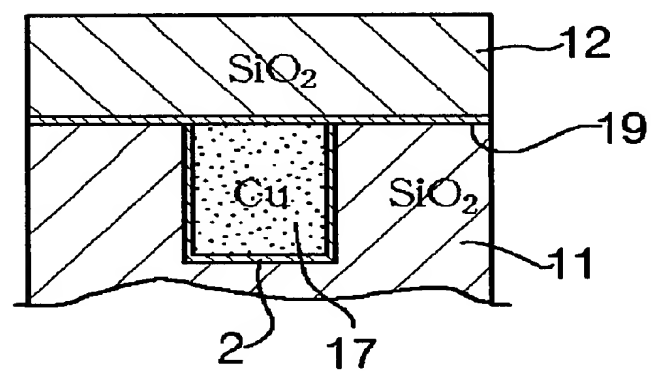


【図 3】

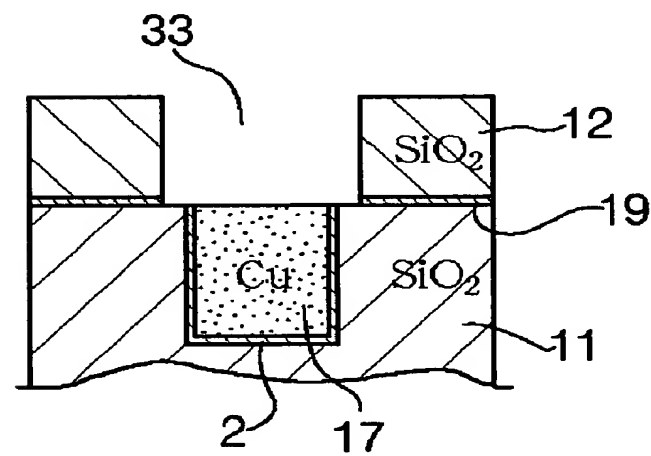
(a)



(b)

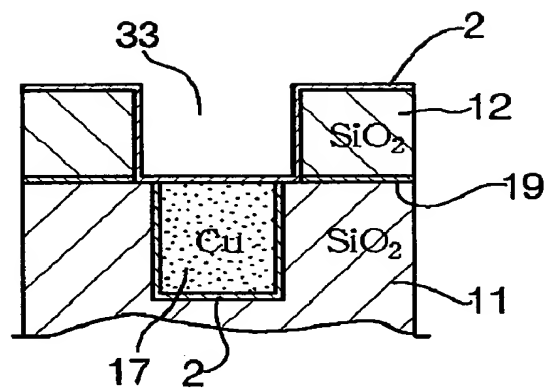


(c)

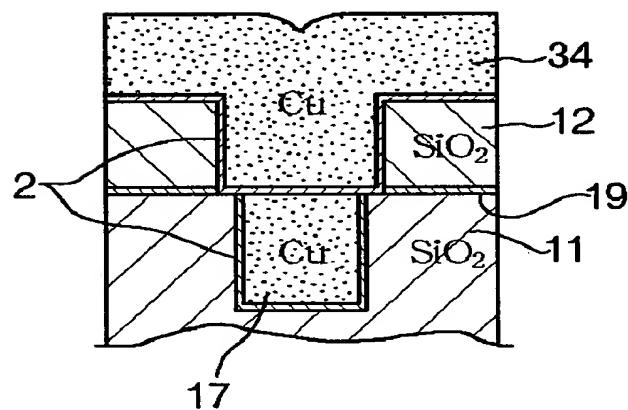


【図 4】

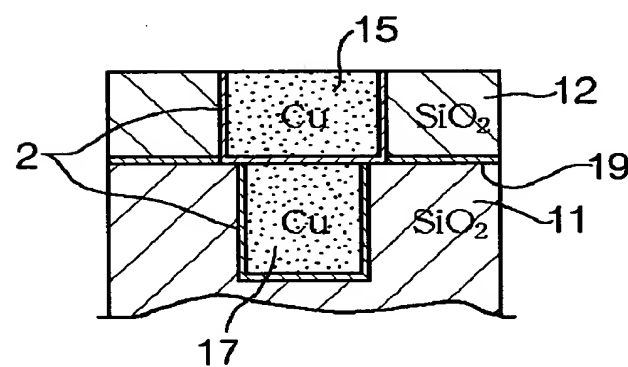
(a)



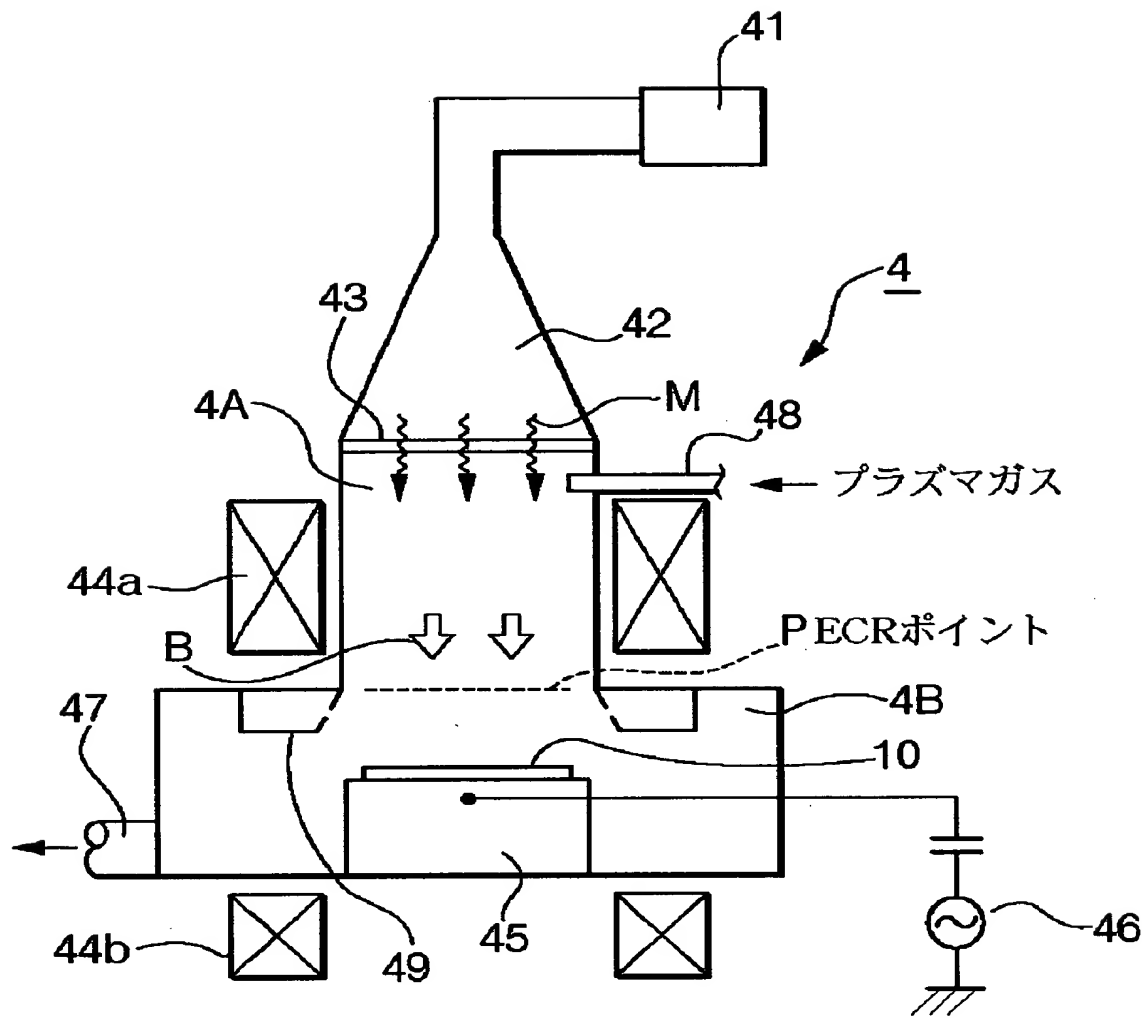
(b)



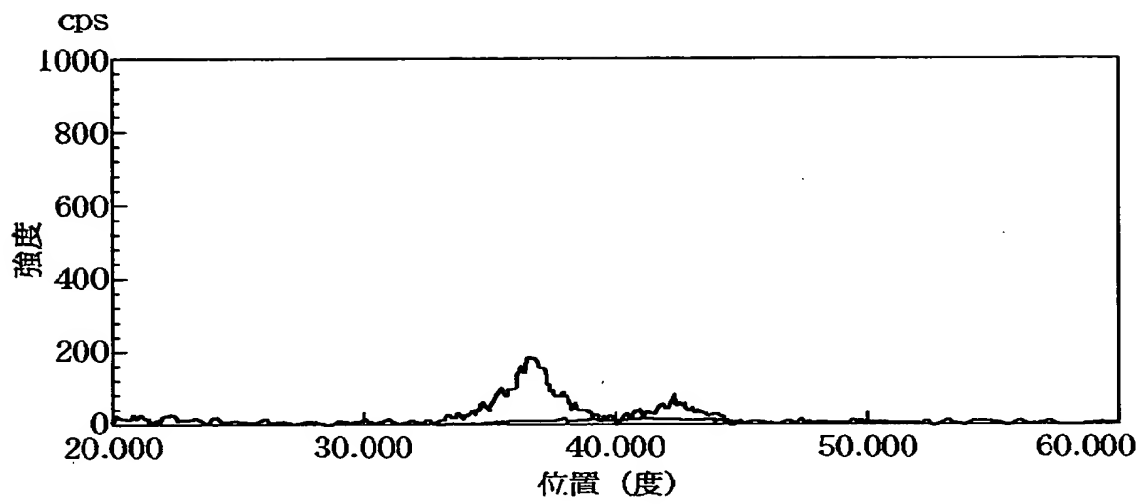
(c)



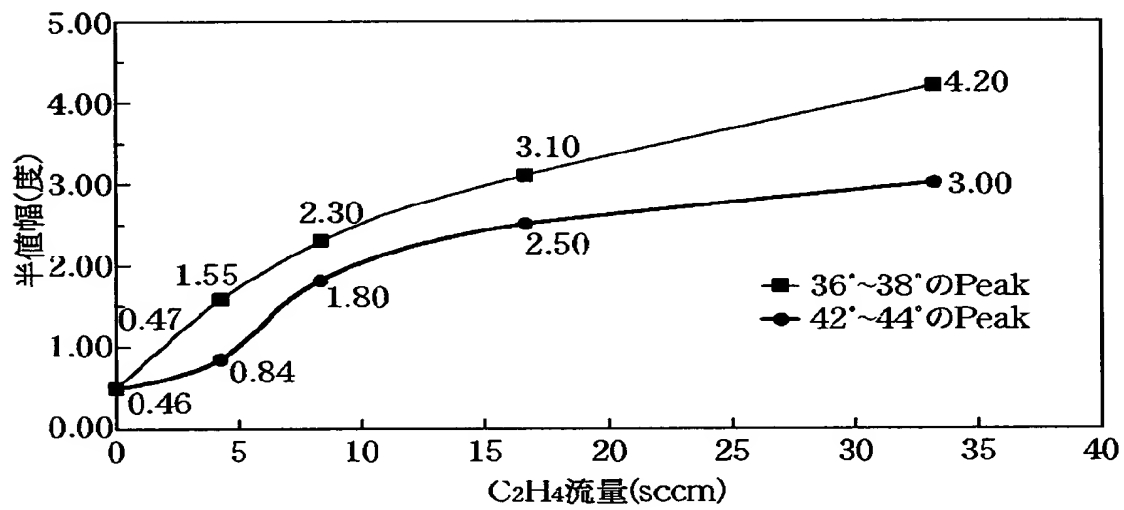
【図 5】



【図 6】



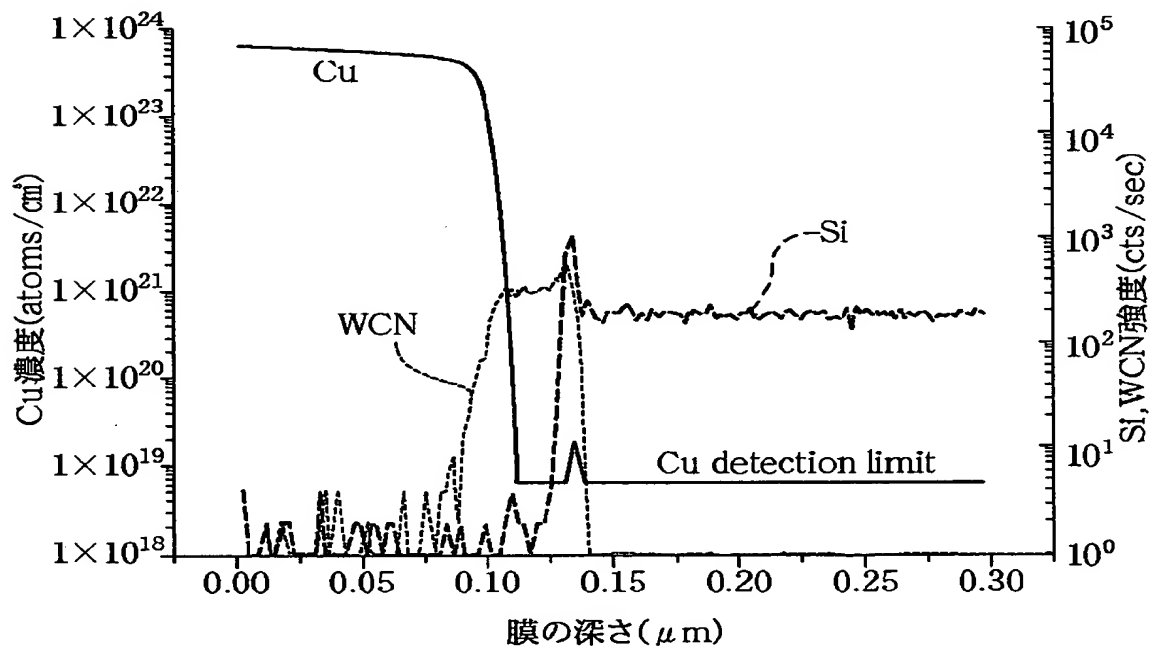
【図 7】



【図 8】

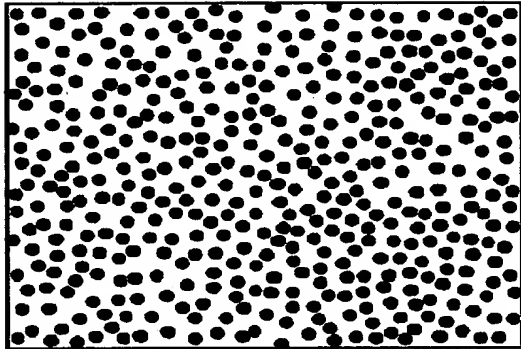
C2H4流量 (SCCM)	半値幅		Cuに対する バリア性
	第1のピーク	第2のピーク	
0	0.46	0.47	○
4.2	1.55	0.84	○
8.3	2.30	1.80	○
16.7	3.10	2.50	△
33.3	4.20	3.00	×

【図 9】

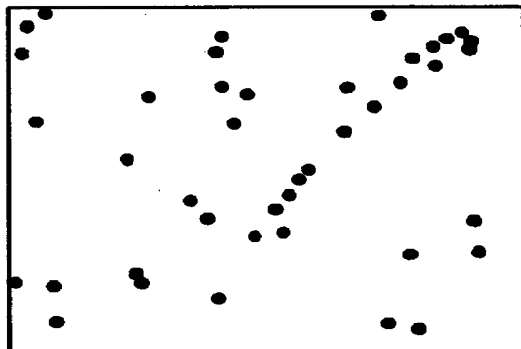


【図 1 0】

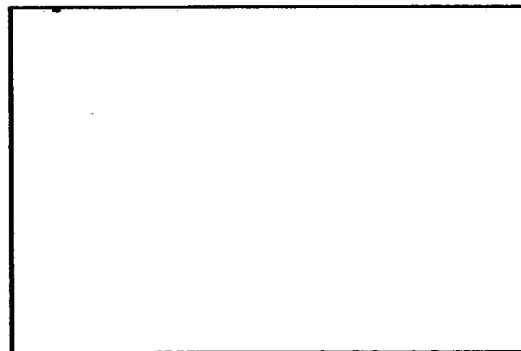
(a)



(b)



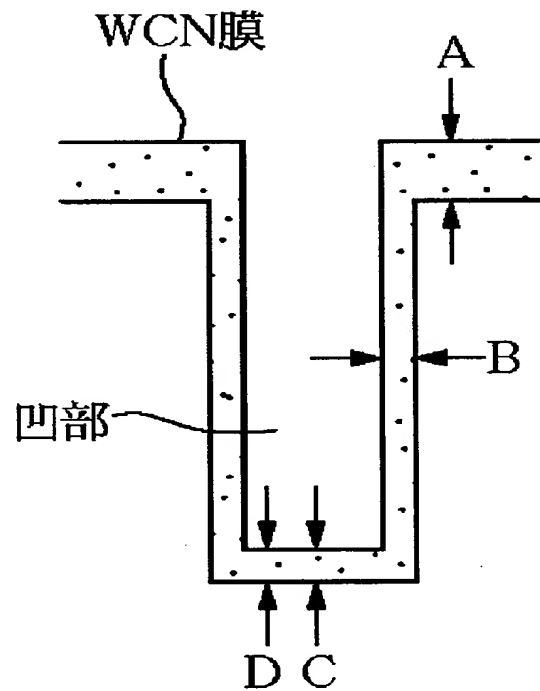
(c)



【図 1 1】

ガス種	半値幅		Cuに対する バリア性
	第1のピーク	第2のピーク	
C ₂ H ₄	2.3	1.8	○
C ₂ H ₆	3.2	2.6	△
C ₂ H ₂	1.9	1.6	○

【図 1 2】



【図 1 3】

	カバレッジ(%)		
	B/A	C/A	D/A
WCN	20	32	28
WN	16	24	20

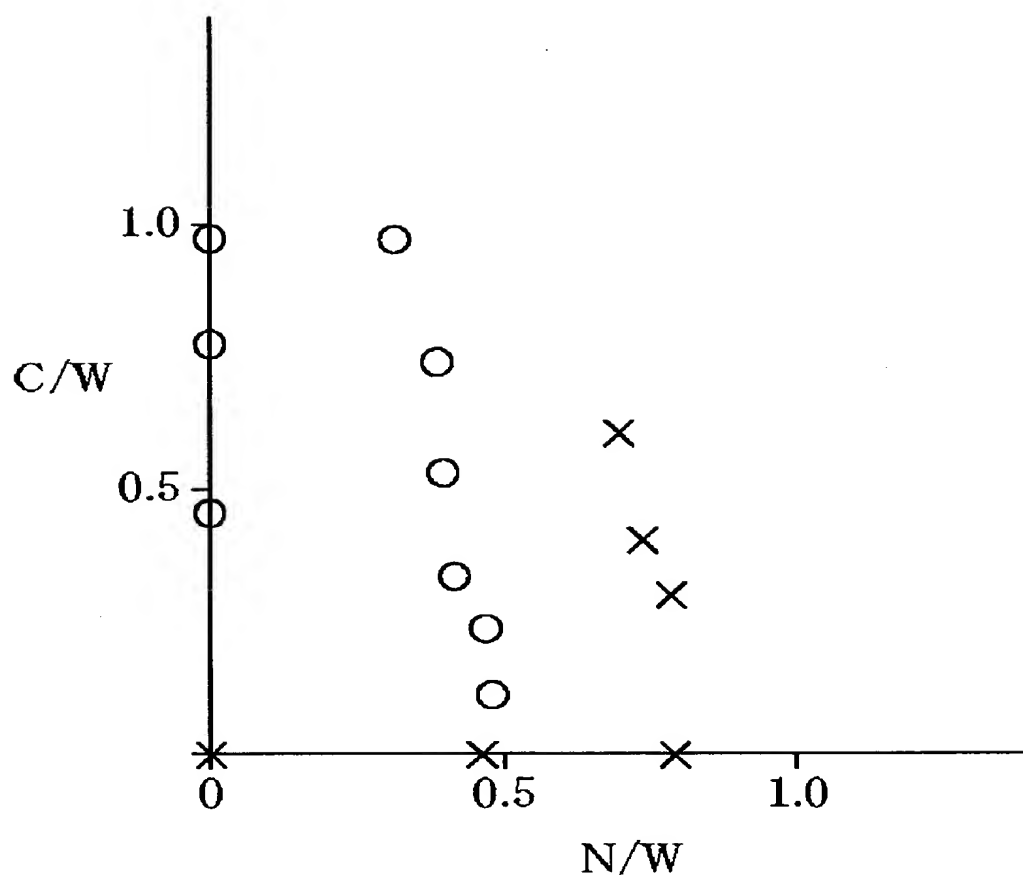
【図 1 4】

	密着力(kpsi)	
	SiO ₂	SiN
WCN	4.5	4.2
WN	2.3	1.8

【図 1 5】

N/W比	C/W比	密着性(kpsi) SiO ₂
0	0	<1/<1
0	0.48	5.0/4.7
0	0.79	6.2/5.1
0	0.98	5.4/3.7
0	1.23	5.4/4.2
0.48	0	2.3/1.8
0.49	0.12	4.0/3.7
0.47	0.24	4.5/4.2
0.42	0.34	6.2/5.2
0.4	0.54	4.2/3.9
0.39	0.75	5.1/4.2
0.32	0.98	6.1/3.4
0.79	0	2.1/1.2
0.78	0.3	2.8/1.8
0.74	0.41	2.1/2.4
0.7	0.62	2.6/2.0

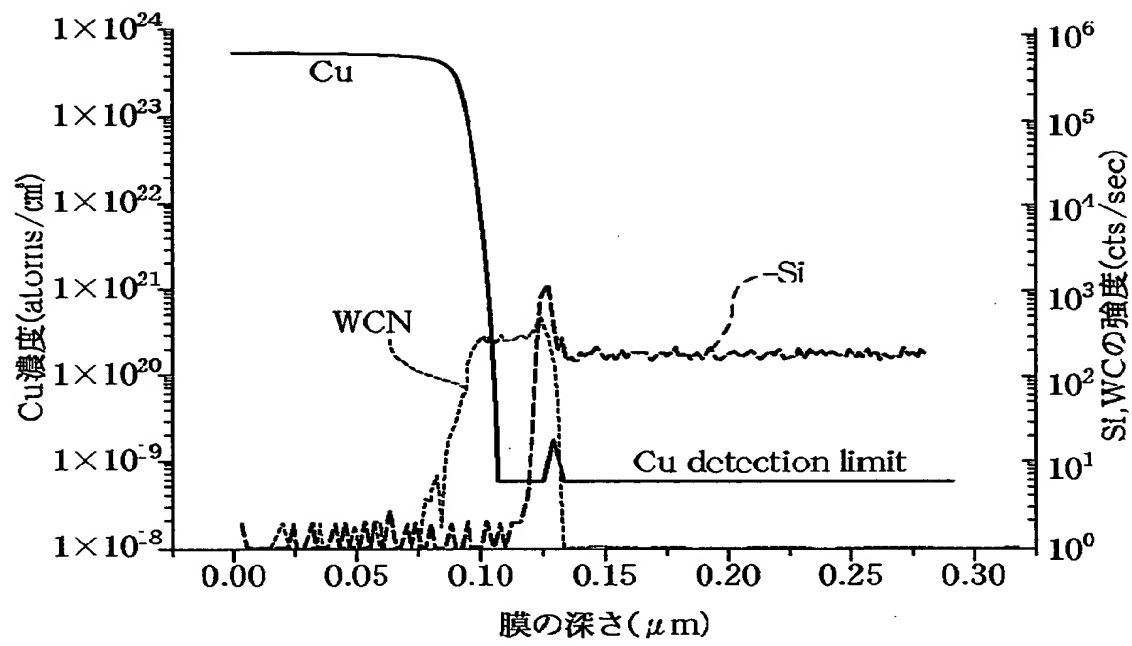
【図 1 6】



【図 1 7】

CF ₄	A部	B部	C部	D部
0sccm	100%	16%	24%	20%
4.2sccm	100%	23%	36%	30%
8.3sccm	100%	27%	40%	34%
16.7sccm	100%	32%	45%	38%
C ₂ H ₄				
8.3sccm	100%	20%	32%	28%

【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Cuを配線材料として用いる場合に、絶縁膜へのCuの拡散を抑えること。

【解決手段】 SiO₂膜11～14により絶縁膜を形成し、このSiO₂膜11～14と、Cu配線層15、16やCu接続層17、19との間に、バリア膜として結晶質のWCN膜2を形成する。このWCN膜2はカバレッジが良好であるので、アスペクト比の高い凹部にも厚いバリア膜を形成することができ、これによりCuのSiO₂膜11～14への拡散が抑えられるので、絶縁膜へのCuの拡散が原因となる素子のダメージが抑えられ、半導体装置の質を向上させることができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 { 0 0 0 2 1 9 9 6 7 }

1. 変更年月日	1 9 9 4 年 9 月 5 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂 5 丁目 3 番 6 号
氏 名	東京エレクトロン株式会社